



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

0 206 059  
A2

## 12 EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 86107753.5

51 Int. Cl.: C 08 G 18/72, C 08 G 18/79,  
C 08 G 18/48, C 09 J 3/16

22 Anmeldetag: 06.06.86

30 Priorität: 15.06.85 DE 3521618

71 Anmelder: BAYER AG, Konzernverwaltung RP  
Patentabteilung, D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk (DE)43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 30.12.86  
Patentblatt 86/5272 Erfinder: Hombach, Rudolf, Dr.,  
Johann-Janssen-Strasse 24, D-5090 Leverkusen 1 (DE)  
Erfinder: Reiff, Helmut, Dr., Paul-Klee-Strasse 68 I,  
D-5090 Leverkusen 1 (DE)  
Erfinder: Dollhausen, Manfred, Dr., Herzogenfeld 21,  
D-5068 Odenthal (DE)

64 Benannte Vertragsstaaten: BE DE FR GB IT NL SE

54 In Wasser dispergierbare Polyisocyanat-Zubereitung und Ihre Verwendung als Zusatzmittel für wässrige Klebstoffe.

57 Die Erfindung betrifft eine in Wasser dispergierbare Polyisocyanat-Zubereitung einer (mittleren) NCO-Funktionalität von 2 bis 3,5, die neben einem aliphatischen Polyisocyanat oder einem Gemisch aliphatischer Polyisocyanate eine die Dispergierbarkeit der Zubereitung in Wasser gewährleistende Menge eines Umsetzungsprodukts eines aliphatischen Polyisocyanats oder eines Gemisches aliphatischer Polyisocyanate mit einem ein- oder mehrwertigen, nichtionischen Polyalkylenetheralkohol mit mindestens einer, mindestens 10 Ethylenoxideinheiten aufweisenden Polyetherkette als Emulgator aufweist; sowie die Verwendung dieser Polyisocyanat-Zubereitung als die Klebetechnischen Eigenschaften verbessendes Zusatzmittel für wässrige Klebstoffe auf Basis von in Wasser dispergierten Polymeren.

5

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT      5090 Leverkusen, Bayerwerk  
Konzernverwaltung RP  
Patentabteilung                      Wr/by-c

10

In Wasser dispergierbare Polyisocyanat-Zubereitung und  
ihre Verwendung als Zusatzmittel für wässrige Klebstoffe

15

Die Erfindung betrifft eine in Wasser dispergierbare Polyisocyanat-Zubereitung auf Basis eines aliphatischen Polyisocyanats oder eines Gemisches aliphatischer Polyisocyanate, sowie die Verwendung dieser Polyisocyanat-Zubereitung als Zusatzmittel für wässrige Klebstoffe auf Basis von in Wasser dispergierbaren Polymeren.

Es ist bekannt, Polyisocyanate als Zusatzmittel für Klebstoffe auf Basis von in organischen Lösungsmittel gelösten Polymeren zu verwenden. So setzt man z.B. Lösungen aus Natur- oder Synthesekautschuk oder Lösungen von Polyurethanen polyfunktionelle Polyisocyanate zu, um eine günstigere Haftung an vielen zu klebenden Werkstoffen, eine höhere Beständigkeit der Klebung in der Wärme und eine bessere Widerstandsfähigkeit gegen Chemikalien zu erzielen. Gemäß der Lehre der EP-A-0 061 628 gelingt es die klebetechnischen Eigenschaften von wässrigen Klebstoffen auf Basis von in Wasser dispergierbaren Polymeren durch Zusatz hydrophil modifizierter aromatischer Polyisocyanate zu verbessern.

5 Diese Verbesserung reicht allerdings nicht aus, um die vom Markt geforderte Beanspruchungsgruppe B 4 nach DIN 68 602 zu erreichen. Holzklebungen, die mit Polyvinylacetat-Klebstoffen gemäß der Lehre der EP-A-0 061 628 hergestellt werden, können daher nicht in Innenräumen mit extremen 10 Klimaschwankungen und Wassereinwirkungen (Hallenbäder, Duschkabinen), sowie bei Außenanwendungen mit hohen klimatischen Einflüssen (z.B. Fenster, Außentüren, Leitern, Treppen) verwendet werden. Dies gelingt bislang nur durch Zusatz toxikologisch bedenklicher Chrom-(III)-salze, die 15 außerdem noch zu einem starken und unerwünschten Abfall der Viskosität der Klebstoffe führen. Ein weiterer Nachteil der gemäß der Lehre von EP-A-0 061 628 modifizierten Klebstoffe, beispielsweise jenen auf Basis von wässrigen Polyurethandispersionen ist die für viele praktische Anwendungen zu geringe Wärmefestigkeit der resultierenden 20 Verklebungen von ca. 75°C (vgl. nachstehendes Vergleichsbeispiel). Falls derartige modifizierte Polyurethan-Dispersionsklebstoffe beispielsweise bei der Herstellung von Autoseitenteilen zum Kaschieren der Holzfaserpappe mit 25 einer PVC-Folie eingesetzt werden, so muß dieser Verbund eine Wärmelagerung bei mindestens 90°C ohne Belastung überstehen.

Es war daher die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe, 30 neue Polyisocyanat-Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, die den Anforderungen der Praxis bezüglich der klebetechnischen Eigenschaften und bezüglich der Wärmefestigkeit der aus den wässrigen Klebstoffen hergestellten Verklebungen besser gerecht werden als die Zubereitungen des 35 genannten Standes der Technik.

5 Diese Aufgabe konnte mit den nachstehend näher beschriebenen erfindungsgemäßen Polyisocyanat-Zubereitungen auf Basis aliphatischer Polyisocyanate gelöst werden. Mit den erfindungsgemäßen Polyisocyanat-Zubereitungen ist es möglich, beispielsweise die üblichen wässrigen Klebstoffe auf 10 Basis von Polyvinylacetat so zu verbessern, daß die resultierenden Verklebungen auch ohne Mitverwendung von Chrom-III-Salzen der Beanspruchungsgruppe B4 nach DIN 68 602 entsprechen. Außerdem ist es mit den erfindungsgemäßen Polyisocyanat-Zubereitungen beispielsweise möglich, 15 wässrige Klebstoffe auf Basis von Polyurethandispersionen so zu verbessern, daß die mit ihnen hergestellten Verklebungen bei Temperaturen von ca. 90°C die für die Praxis erforderliche Wärmebeständigkeit aufweisen. Dies muß als überraschend angesehen werden, da bislang den üblichen, 20 lösungsmittelhaltigen Klebstoffen auf Basis von Natur- und Synthesekautschuk oder auf Basis von Polyurethanen ausschließlich polyfunktionelle aromatische Polyisocyanate zugesetzt worden sind, um die klebetechnischen Eigenschaften der resultierenden Verklebungen zu verbessern. 25 Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Polyisocyanat-Zubereitungen ist in dem Umstand zu sehen, daß die mit den Zubereitungen modifizierten, wässrigen Klebstoffe eine erheblich längere Topfzeit aufweisen als entsprechende Klebstoffe, denen die Polyisocyanat-Zubereitungen des Standes 30 der Technik auf Basis von aromatischen Polyisocyanaten zugesetzt worden sind.

Gegenstand der Erfindung ist eine in Wasser dispergierbare Polyisocyanat-Zubereitung einer mittleren NCO-Funktionalität von 2,0 bis 3,5, dadurch gekennzeichnet, daß sie 35

5 a) ein aliphatisches Polyisocyanat oder ein Gemisch aliphatischer Polyisocyanate und  
b) eine die Dispergierbarkeit der Zubereitung gewährleistende Menge eines Emulgators enthält.

10

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung dieser Polyisocyanat-Zubereitung als Zusatzmittel für wässrige Klebstoffe auf Basis von in Wasser dispergierten Polymeren.

15

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyisocyanat-Zubereitungen weisen eine (mittlere) NCO-Funktionalität von 2,0 bis 3,5 auf und einen NCO-Gehalt von 5-30 %, vorzugsweise 10-25 % auf. Ihre Dispergierbarkeit in Wasser wird durch einen hierzu ausreichenden Gehalt an geeigneten Emulgatoren gewährleistet.

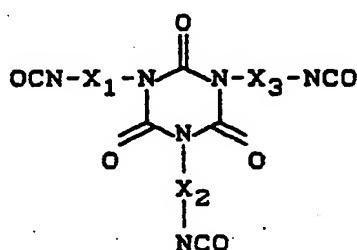
Bei den emulgatorfreien Polyisocyanaten a) handelt es sich um ein aliphatisches Polyisocyanat oder um ein Gemisch aliphatischer Polyisocyanate einer (mittleren) NCO-Funktionalität von 2,0 bis 3,5. Sie weisen im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 5-30 %, vorzugsweise von 10-25 Gew.-% auf.

Aliphatische Polyisocyanate im Sinne der Erfindung sind:

30

1. Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate auf Basis von aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanaten. Besonders bevorzugt sind die entsprechenden Isocyanato-Isocyanurate auf Basis von 35 1,6-Diisocyanatohexan und/oder 1-Isocyanato-3,3,5-

5 trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophoron-  
 diisocyanat = IPDI). Die Herstellung derartiger Iso-  
 cyanuratgruppen aufweisender Polyisocyanate ist bei-  
 spielsweise in DE-PS 2 616 416, EP-OS 3765,  
 10 EP-OS 10 589, EP-OS 47 452, US-PS 4 288 586 oder  
 US-PS 4 324 879 beschrieben. Grundsätzlich können in  
 den erfindungsgemäßen Polyisocyanat-Zubereitungen  
 nicht nur diese besonders bevorzugten Verbindungen  
 sondern beliebige Isocyanuratgruppen aufweisende  
 15 Polyisocyanate auf Basis aliphatischer und/oder  
 cycloaliphatischer Diisocyanate als Komponente a)  
 vorliegen. Bei den als Komponente a) geeigneten Iso-  
 cyanato-Isocyanuraten handelt es sich somit insbeson-  
 dere um einfache Tris-isocyanatoalkyl- (bzw. -cycle-  
 alkyl-)isocyanurate der Formel

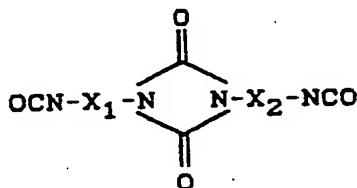


bzw. deren Gemische mit ihren höheren, mehr als einen Isocyanuraring aufweisenden Homologen, wobei in dieser Formel  $X_1$ ,  $X_2$  und  $X_3$  für gleiche oder verschiedene Reste stehen und den, dem Ausgangsdiisocyanat zugrundeliegenden Kohlenwasserstoffrest bedeuten. Die Isocyanato-Isocyanurate weisen im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 10 bis 30, vorzugsweise 15 bis 25 Gew.-% und eine (mittlere) NCO-Funktionalität von 3 bis 3.5 auf.

5 Aliphatische Polyisocyanate im Sinne der Erfindung sind ferner:

2. Uretidiondiisocyanate mit aliphatisch und/oder cyclo-aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen der Formel

10



15

in welcher

20  $X_1$  und  $X_2$  die obengenannte Bedeutung haben und vorzugsweise für die die Isocyanatgruppen von Hexamethylendiisocyanat und/oder von IPDI verknüpfenden Kohlenwasserstoffreste stehen.

25 Die Uretidiondiisocyanate können in den erfindungsgemäßen Zubereitungen als alleinige Komponente a) vorliegen oder im Gemisch mit anderen aliphatischen Polyisocyanaten, insbesondere den unter 1) genannten Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyisocyanaten eingesetzt werden.

30 Aliphatische Polyisocyanate im Sinne der Erfindung sind ferner:

35 3. Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, insbesondere

5 Tris-(6-isocyanatohexyl)-biuret oder dessen Gemische mit seinen höheren Homologen. Diese Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanate weisen im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 18 bis 22 Gew.-% und eine (mittlere) NCO-Funktionalität von 3 bis 3,5 auf.

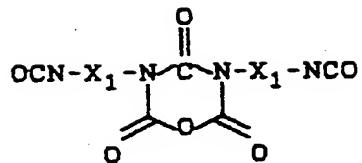
10 Aliphatische Polyisocyanate im Sinne der Erfindung sind ferner:

15 4. Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, wie sie beispielsweise durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an Hexamethylendiisocyanat oder an IPDI mit einfachen mehrwertigen Alkoholen wie z.B. Trimethylolpropan, Glycerin, 1,2-Dihydroxypropan oder deren Gemischen erhalten werden können. Diese, als erfindungsgemäße Komponente a) geeigneten Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanate weisen im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 12 bis 20 Gew.-% und eine (mittlere) NCO-Funktionalität von 2,5 bis 3 auf.

20 Aliphatische Polyisocyanate im Sinne der Erfindung sind ferner:

25 5. Oxadiazintriongruppen enthaltende Polyisocyanate mit aliphatischen oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, insbesondere Verbindungen der Formel

5



10

in welcher

15  $X_1$  die bereits obengenannte Bedeutung hat und vorzugsweise für einen Hexamethylenrest steht, wenn das Produkt aus 1,6-Diisocyanatohexan und Kohlendioxid hergestellt worden ist.

Die beispielhaft unter 1. bis 5. genannten aliphatischen bzw. cycloaliphatischen Polyisocyanate können selbstverständlich auch als beliebige Gemische in den erfundungsgemäßen Zubereitungen vorliegen. Den gemachten Ausführungen entsprechend steht der Begriff "aliphatische Polyisocyanate" im Rahmen der Erfindung für solche Polyisocyanate, deren Isocyanatgruppen mit aliphatischen oder 25 cycloaliphatischen Kohlenstoffatomen verknüpft sind.

Geeignete Emulgatoren b) sind insbesondere Umsetzungsprodukte aliphatischer Polyisocyanate mit nicht-ionischen Ethylenoxideinheiten aufweisenden Polyetheralkoholen. Zur 30 Herstellung der Emulgatoren geeignete Polyisocyanate sind neben den bereits obengenannten Polyisocyanaten auch beliebige andere aliphatische Diisocyanate. Zur Herstellung der geeigneten Polyetheralkohole sind beliebige Alkoxylierungsprodukte, vorzugsweise ein- oder auch 35 mehrwertige Startermoleküle wie z.B. Methanol, n-Butanol, Cyclohexanol, 3-Methyl-3-hydroxymethyloxetan,

5 Phenol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Anilin, Trimethylolpropan oder Glycerin, die mindestens eine, mindestens 10, im allgemeinen 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 60 Ethylenoxideinheiten aufweisende, Polyetherkette enthalten. Die in den Emulgatoren vorliegenden Polyether-  
10 ketten weisen im allgemeinen 10 bis 70, vorzugsweise 15-60, Alkylenoxideinheiten auf und stellen entweder reine Polyethylenoxid-Ketten oder gemischte Polyalkylenoxid-Ketten dar, deren Alkylenoxideinheiten zu mindestens zu 60 % aus Ethylenoxideinheiten bestehen, von diesem jedoch,  
15 wie gesagt, mindestens 10 enthalten. Die entsprechenden einwertigen Polyetheralkohole sind besonders gut zur Herstellung der Emulgatoren geeignet.

20 Geeignete, jedoch weniger bevorzugte Emulgatoren sind auch die entsprechenden Umsetzungsprodukte aliphatischer Polyisocyanate mit im Sinne der Isocyanat-Additionsreaktion mono- bis trifunktionellen Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen, die neben diesen gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen noch  
25 eingegebaut hydrophile Zentren wie beispielsweise Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumgruppen aufweisen.

20 Die Herstellung der Emulgatoren erfolgt durch Umsetzung der aliphatischen Polyisocyanate mit den hydrophilen Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen, vorzugsweise mit den genannten monofunktionellen nichtionisch hydrophilen Polyetheralkoholen in einem NCO/OH-Äquivalentverhältnis von mindestens 1:1, im allgemeinen von 2:1 bis ca. 1000:1. Insbesondere bei Verwendung von mehrwertigen Polyetheralkoholen wird in einem

5 NCO/OH-Äquivalentverhältnis von mindestens 2:1 gearbeitet. Die Emulgatoren können entweder in einem getrennten Reaktionsschritt durch Umsetzung der genannten Ausgangsmaterialien hergestellt und anschließend mit dem in eine emulgierbare Form zu überführenden Polyisocyanat abgemischt

10 oder in situ dergestalt hergestellt werden, daß man das in eine emulgierbare Form zu überführende aliphatische Polyisocyanat mit einer entsprechenden Menge des Polyetheralkohols abmischt, wobei spontan eine erfindungsgemäße Polyisocyanat-Zubereitung entsteht, die neben unmodifiziertem aliphatischem Polyisocyanat den sich in situ aus der hydrophilen Verbindung mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen, vorzugsweise aus dem Polyetheralkohol und einem Teil des Polyisocyanats bildenden Emulgator enthält. Bei der erstgenannten Variante der separaten Herstellung der erfindungswesentlichen Emulgatoren werden diese vorzugsweise unter Einhaltung eines NCO/OH-Äquivalentverhältnisses von ca. 2:1 bis 6:1 hergestellt. Bei der Herstellung der Emulgatoren in situ kann selbstverständlich ein hoher Überschuß an Isocyanatgruppen

25 innerhalb des obengenannten breiten Bereichs zur Anwendung gelangen. Die Menge des mit dem in eine emulgierbare Form zu überführenden Polyisocyanat abzumischenden Emulgators bzw. die Menge des dem in eine emulgierbare Form zu überführenden Polyisocyanat zugesetzten Polyetheralkohole wird

30 im allgemeinen so bemessen, daß in der letztlich erhaltenen, erfindungsgemäßen Polyisocyanat-Zubereitung 1 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 8 Gew.-% an innerhalb von Polyetherketten angeordneten Ethylenoxideinheiten vorliegen. Die Herstellung der Emulgatoren bzw. die Herstellung

35 der Polyisocyanat-Zubereitung erfolgt im allgemeinen bei

5 bei mäßig erhöhter Temperatur, d.h. im Temperaturbereich von ca. 50 bis 130°C.

10 Die so erhaltenen Polyisocyanat-Zubereitungen werden vorzugsweise in Substanz der erfindungsgemäßen Verwendung zugeführt. Selbstverständlich kann man den Zubereitungen vor ihrer erfindungsgemäßen Verwendung auch geringe Mengen, d.h. beispielsweise 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die 15 lösungsmittelfreie Zubereitung, eines organischen Lösungsmittels wie z.B. Ethylacetat, Aceton oder Methylethylketon zusetzen, um die Viskosität zu reduzieren. Ferner ist es möglich, die erfindungsgemäßen Polyisocyanat-Zubereitungen 20 in Form wässriger Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von ca. 10 bis 65 Gew.-% zu verarbeiten. Die Herstellung dieser Dispersionen bzw. Emulsionen erfolgt kurz vor der erfindungsgemäßen Verwendung durch einfaches Vermischen 25 der spontan in Wasser dispergierbaren Polyisocyanat-Zubereitungen mit Wasser.

25 Die erfindungsgemäße Verwendung eignet sich insbesondere zur Modifizierung von wässrigen Klebstoffen auf Basis von wässrigen Dispersionen eines Feststoffgehalts von 10 bis 65 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-%, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Naturlatex, wässrigen Dispersionen 30 von Homo- oder Copolymerisaten olefinisch ungesättigter Monomerer und den an sich bekannten wässrigen Polyurethandispersionen. Diese Dispersionen können selbstverständlich die in der Klebstofftechnologie üblichen Hilfs- und Zusatzmittel enthalten.

5 Geeignete Dispersionen von Homo- oder Copolymerisaten olefinisch ungesättigter Monomerer sind z.B. an sich bekannte Dispersionen von Homo- oder Copolymerisaten auf Basis von Vinylestern von Carbonsäuren mit 2 bis 18, vorzugsweise 2 bis 4, Kohlenstoffatomen wie insbesondere Vinylacetat,  
10 gegebenenfalls mit bis zu 70 Gew.-% bezogen auf Gesamtmenge an olefinisch ungesättigten Monomeren, an anderen olefinisch ungesättigten Monomeren und/oder von Homo- oder Copolymerisaten von (Meth)Acrylsäureestern von Alkoholen mit 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 4, Kohlenstoffatomen wie  
15 insbesondere (Meth)Acrylsäure-, -methyl-, -ethyl-, -propyl-, -hydroxyethyl- oder -hydroxypropyl-estern, gegebenenfalls zusammen mit bis zu 70 Gw.-% an anderen olefinisch ungesättigten Monomeren und/oder Butadien-Styrol-Copolymerisaten mit einem Gehalt an Butadien von  
20 ca. 20 bis 60 Gew.-% und/oder von anderen Dien-Polymerisaten oder -Copolymerisaten wie Polybutadien oder Mischpolymerisaten von Butadien mit anderen olefinisch ungesättigten Monomeren wie z.B. Styrol, Acrylnitril und/oder Methacrylnitril und/oder wässrige Dispersionen von Polymerisaten bzw. Copolymerisaten des 2-Chlor-butadien-1,3, gegebenenfalls mit anderen olefinisch ungesättigten Monomeren der oben beispielhaft genannten Art, z.B. solchen eines Chlorgehalts von ca. 30 bis 40 Gew.-%, insbesondere eines Chlorgehalts von ca. 36 Gew.-%.  
30 Geeignete wässrige Polyurethandispersionen sind solche der an sich bekannten Art, wie sie z.B. in US-PS 3 479 310, GB-PS 1 076 688, US-PS 4 108 814, US-PS 4 092 286, DE-OS 2 651 505, US-PS 4 190 566, DE-OS 2 732 131 oder  
35 DE-OS 2 811 148 beschrieben sind.

5 Die bei der erfundungsgemäßen Verwendung einzusetzenden wässrigen Klebstoffe können die in der Klebstofftechnologie üblichen Hilfs- und Zusatzmittel enthalten. Hierzu gehören beispielsweise Füllstoffe, wie Quarzmehl, Quarzsand, hoch-disperse Kieselsäure, Schwerspat, Calciumcarbonat, Kreide,  
10 Dolomit oder Talcum, die oft zusammen mit geeigneten Netzmitteln wie z.B. Polyphosphaten wie Natriumhexamethaphosphat, Naphthalinsulfonsäure, Ammonium- oder Natrium-polyacrylsäuresalze eingesetzt werden, wobei die Netzmittel im allgemeinen in Mengen von 0,2 bis 0,6 Gew.-%,  
15 bezogen auf Füllstoff, zugesetzt werden.

Weitere geeignete Hilfsmittel sind z.B. in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf Gesamtklebstoff, einzusetzende organische Verdickungsmittel wie z.B. Zellulose-Derivate,  
20 Alginat, Stärke oder Stärkederivate oder Polyacrylsäure oder in Mengen von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Gesamtklebstoff, einzusetzende anorganische Verdickungsmittel wie z.B. Bentonite.

25 Auch Fungizide zur Konservierung können den Klebstoffen zugesetzt werden. Diese kommen im allgemeinen in Mengen von 0,02 bis 1 Gew.-%, bezogen auf Gesamtklebstoff, zum Einsatz. Geeignete Fungizide sind beispielsweise Phenol- und Kresol-Derivate oder Zinn-organische Verbindungen oder  
30 andere, dem Fachmann bekannte Produkte.

Auch klebrig-machende Harze wie z.B. Naturharze oder modifizierte Harze wie Kolophoniumester oder synthetische Harze wie Phthalatharze können dem Klebstoffgemisch zugesetzt werden.  
35

5 Auch Lösungsmittel wie beispielsweise Toluol, Xylol, Butylacetat, Methylethylketon, Ethylacetat, Dioxan oder deren Gemische oder Weichmacher wie beispielsweise solche auf Adipat-, Phthalat- oder Phosphat-Basis können den wässrigen Klebstoffdispersionen zugesetzt werden.

10

Die erfindungsgemäß zu verwendenden, erfindungsgemäß Polyisocyanat-Zubereitungen werden den wässrigen Klebstoffen im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel des 15 wässrigen Klebstoffs, zugesetzt.

Die so modifizierten wässrigen Klebstoffe eignen sich zum Verkleben beliebiger Werkstoffe gleicher oder verschiedener Art, z.B. zum Verkleben von Holz und Papier, Kunststoffen, Textilien, Leder und anorganischen Materialien, wie Keramik, Steingut oder Asbestzement.

Der erfindungsgemäße Zusatz der erfindungswesentlichen Polyisocyanat-Zubereitungen zu den wässrigen Klebstoffen 25 bewirkt insbesondere eine deutliche Verbesserung der Wärmebeständigkeit, der Wasserfestigkeit und, im Vergleich zu entsprechenden Klebstoffen, denen Polyisocyanat-Zubereitungen auf Basis aromatischer Polyisocyanate zugesetzt worden sind, der Topfzeit.

30

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung. Alle Prozentangaben beziehen sich auf Gewichtsprozente.

35

5 Ausgangsprodukte

Polyether 1

10 Auf n-Butanol gestarteter, monofunktioneller Polyethylen-  
oxidpolyether vom Molekulargewicht 1145.

Polyether 2

15 Auf 3-Ethyl-3-hydroxymethyloxetan gestarteter monofunk-  
tioneller Polyethylenoxidpolyether vom Molekulargewicht  
1210.

Polyether 3

20 Auf n-Butanol gestarteter, monofunktioneller Polyethylen-  
oxid-polypropylenoxidpolyether vom Molekulargewicht 2150.  
Gehalt an Ethylenoxid: 80 %.

Polyether 4

25 Auf Glycerindimethylketal gestarteter Polyethylenoxidpoly-  
ether vom Molekulargewicht 840.

Polyisocyanat 1

30 Durch Trimerisierung eines Teils der Isocyanatgruppen von  
1,6-Diisocyanatohexan hergestelltes, Isocyanuratgruppen  
aufweisendes Polyisocyanat, welches im wesentlichen aus  
Tris-(6-isocyanatohexyl)-isocyanurat und dessen höheren  
35

5 Homologen besteht, mit einem NCO-Gehalt von 21,6 %, einem Gehalt an monomerem Diisocyanat von <0,3 %, einer Viskosität bei 23°C von 1700 mPa.s und einer mittleren NCO-Funktionalität von ca. 3,3.

10 Polyisocyanat 2

Biuretpolyisocyanat auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan, welches im wesentlichen aus N,N',N"-Tris-(6-isocyanato-15 hexyl)-biuret und dessen höheren Homologen besteht, mit einem NCO-Gehalt von 21,0 %, einem Gehalt an monomerem 1,6-Diisocyanatohexan von <0,5 %, einer Viskosität bei 23°C von 8500 mPa.s und einer mittleren NCO-Funktionalität von ca. 3,3.

20 Polyisocyanat 3

Gemisch aus dimerem und trimerem 1,6-Diisocyanatohexan, welches im wesentlichen aus einem Gemisch aus Bis-(6-isocyanatohexyl)-uretdion und Tris-(6-isocyanatohexyl)-25 isocyanurat besteht und bei 23°C eine Viskosität von 150 mPa.s, einen NCO-Gehalt von 21,6 % und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,6 aufweist.

30 Polyisocyanat 4

Durch Umsetzung von 1,6-Diisocyanatohexan mit Kohlendioxid hergestelltes Bis-(6-isocyanatohexyl)-oxadiazintrion mit einem NCO-Gehalt von 20,6 %.

35

Le A 23 878

5 Polyisocyanat 5

Durch Trimerisierung von IPDI erhaltenes Isocyanato-Iso-  
cyanurat einer mittleren NCO-Funktionalität von ca. 3,3,  
70 %ige Lösung in einem aromatischen Kohlenwasserstoff-  
10 gemisch (R) Solvesso 100, NCO-Gehalt der Lösung: 11 %.

Polyisocyanat 6

Bis-(6-isocyanatohexyl)-uretdion mit einem NCO-Gehalt von  
15 21,5 % und einer Viskosität bei 23°C von 80 mPa.s.

20

25

30

35

Le A 23 878

**5 Beispiel 1**

Zu 1000 g Polyisocyanat 1 fügt man unter Rühren 80,8 g auf 50°C erwärmten Polyether 1. Man erwärmt auf 110°C und hält 2,5 h bei dieser Temperatur. Nach Abkühlen erhält man ein  
10 klares, gelbes, in Wasser dispergierbares Harz mit einem NCO-Gehalt von 18,4 %.  
Viskosität: 2500 mPa.s (23°C)

**15 Beispiel 2**

Zu 500 g Polyisocyanat 1 gibt man unter Rühren 40 g Polyether 2 und röhrt 2 h bei 100°C. Man erhält eine klare, gelbe, wasserdispergierbare Polyisocyanurat-zubereitung vom NCO-Gehalt 19,0 % und einer Viskosität von 2600 mPas  
20 (23°C).

**Beispiel 3**

Völlig analog zu Beispiel 2 erhält man mit 26,3 g Polyether 2 einen NCO-Gehalt von 19,7 % und eine Viskosität von 3200 mPa.s (23°C).

**Beispiel 4**

30 Man arbeitet wie in Beispiel 2 beschrieben, verwendet jedoch 55,4 g Polyether 2, man erhält so eine erfindungsgemäße Polyisocyanurat-zubereitung mit einem NCO-Gehalt von 18,1 % und einer Viskosität von 1200 mPas (23°C).

5 Beispiele 5 bis 14

Die Herstellung von erfindungsgemäßen Polyisocyanatzuberei-  
tungen erfolgt in Analogie zu Beispiel 1. Die Ausgangsma-  
terialien und die Eigenschaften der resultierenden Poly-  
10 isocyanat-Zubereitungen sind in der nachstehenden  
Tabelle 1 zusammengefaßt.

15

20

25

30

35

0206059

- 20 -

Tabelle 1

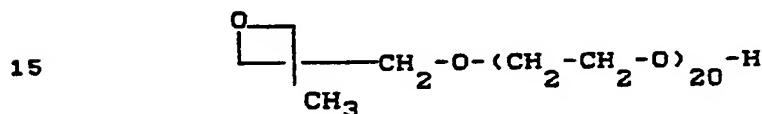
Beispiel	Polyisocyanat	Polyether	Polyether bez. auf Gesamtgew.	NCO-Gehalt (%)	Viskosität (mPa·s)	(%)
5	1	4	5	19,6	1600 (46°C)	
6	2+3*	2	10	19,3	1000 (23°C)	
7	1	3	10	19,2	2900 (23°C)	
8	4	3	10	18,6		
9	3	2	10	19,2	200 (23°C)	
10	4	3	20	15,6	2200 (23°C)	
11	2	2	5	19,5		
12	5	1	7,4	13,5	3900 (23°C)	
13	6	3	5	18,7	200 (23°C)	
14	3	1	7,5	19,5	220 (23°C)	

\*) 1:1-Mischung der beiden Polyisocyanate

Le A 23 878

5 Vergleichsbeispiel gemäß der Lehre der EP-A-0 061 628

In einem 3 l Rührbecher mit Rückflußkühler werden unter Stickstoff zu 1870 g eines Polyisocyanatgemisches der Diphenylmethanreihe mit einem Gehalt an Diisocyanato-Diphenylmethan-isomeren von ca. 60 % und einem Gehalt an höheren Homologen von ca. 40 % bei 40°C in einem Guß 130 g der Verbindung der Formel



zugefügt. Nach 15 Minuten steigert man die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 65°C und hält 3 Stunden bei dieser Temperatur. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur liegt eine Polyisocyanat-Zubereitung in Form einer klaren, braunen Lösung des in situ gebildeten Emulgators in überschüssigem Polyisocyanat vor. Der NCO- Gehalt der Zubereitung liegt bei ca. 28 %. Die mittlere NCO-Funktionalität liegt bei ca. 2,5, die Viskosität bei 650 mPa.s (23°C).

Verwendungsbeispiele

Jeweils 5 g der Polyisocyanat-Zubereitungen gemäß Beispielen 1 bis 10 und gemäß Vergleichsbeispiel werden in 30 11 Parallelversuchen mit jeweils 100 g einer handelsüblichen wässrigen Dispersion eines Vinylacetat-Maleinsäure-n-butylester- Copolymerisat mit einem Feststoffgehalt von 53% {<sup>(R)</sup> Mowilith DHW der Fa. Hoechst AG, Bundesrepublik Deutschland) 35 in einem Becherglas von Hand vermischt. Nach 10 Sekunden Mischen wird jeweils eine homogene Mischung erhalten. Die Topfzeiten der resultierenden wässrigen Klebstoffe werden in der nachstehenden Tabelle 2 aufgeführt.

5 Zwecks Herstellung von Verklebungen unter Verwendung dieser wässrigen Klebstoffe werden nicht vorbehandelte Buchenholz-Probekörper mit dem Klebstoff eingestrichen. Innerhalb 15 Minuten nach Auftrag der Klebstoffe werden 2 Probekörper so zusammengelegt, daß eine überlappte 10 Fläche von 2 cm<sup>2</sup> vorliegt und 24 h mit einem Druck von 3,0 MPa zusammengepreßt. Nach 7-tägiger Lagerung bei Raumtemperatur wird die Scherfestigkeit ermittelt. Dies erfolgt in einer Zugprüfmaschine mit einem Spindelvorschub von 100 mm/min. Die ermittelten Prüfwerte für die Scherfestigkeit werden ebenfalls in der nachstehenden Tabelle 2 15 aufgeführt.

In einer parallelen Versuchsserie werden entsprechende Verklebungen zwecks Prüfung der Kochwasserbeständigkeit 20 nach Beanspruchungsgruppe B4 gemäß DIN 68 602 hergestellt. Hierzu werden die Prüfkörper nach 7-tägiger Lagerung im Normalklima 6 Stunden in kochendem Wasser gelagert. Nach anschließender 2-stündiger Lagerung in kaltem Wasser wird in nassen Zustand die Scherfestigkeit mit einem Spindelvorschub von 100 mm/minute ermittelt. Der geforderte Wert 25 beträgt mindestens 4 N/mm<sup>2</sup>. Die herbei ermittelten Meßdaten werden ebenfalls in Tabelle 2 aufgeführt.

In einer weiteren Versuchsserie werden in 11 Parallelversuchen jeweils 5 g der Polyisocyanat-Zubereitungen gemäß Beispielen 1-10 und gemäß Vergleichsbeispiel mit jeweils 30 100 g mit einer anionischen wässrigen Polyurethandispersion mit einem Feststoffgehalt von 40%, einem Gehalt an Carboxylatgruppen von 2,4 Milliäquivalenten pro 100 g Feststoff und einem Gehalt an 35 Sulfonatgruppen von 20 Milliäquivalenten pro 100 g Feststoff in einem Becherglas von Hand vermischt. Nach ca. 10 Sekunden liegt jeweils eine

5 homogene Mischung der Komponenten vor.

Mit diesen Mischungen werden jeweils gemäß ASTM 816 D Klebungen hergestellt. Als zu verklebender Werkstoff diente ein 4 mm dickes PVC-Material mit einem Gehalt von 10 30 % Diocetylphthalat als Weichmacher.

Vor dem Aufbringen der Klebstoffe wurden die zu klebenden Oberflächen mit Schleifband der Körnung 40 gründlich gerauht. Die vom Schleifstaub befreiten Werkstoffe wurden 15 mit einer ca. 0,1 mm dicken Klebstoffsicht versehen. Nach einer Abluftzeit von 30 min. wurden die Klebstoffoberflächen durch Strahlungswärme innerhalb von 3 Sek. auf eine Temperatur von 80-85°C gebracht. Danach werden die Klebstreifen so zusammengelegt, daß eine überlappte Fläche 20 von 2,5 x 2,5 cm vorliegt. Die Prüfkörper werden 10 Sek. mit einem Druck von 0,4 MPa gepreßt.

Zur Ermittlung der Wärmefestigkeit nach ASTM 816 D wurden die jeweils 9 Tage bei Raumtemperatur gelagerten Prüfkörper einem Scherversuch unterworfen. Hierbei wird der Prüfkörper mit einer Masse von 11 kg belastet. Nach 25 20-minütigem Tempern bei 40°C wird durch Erhöhen der Temperatur pro Minute um 0,25°C die Temperatur ermittelt, bei der die Klebung versagt. Die erreichten Temperaturen 30 sind ebenfalls in Tabelle 2 aufgeführt.

0206059

- 24 -

Tabelle 2

Le A 23 878

Polyisocyanat-Zubereitung gemäß Beispiel	Wärmebeständigkeit nach ASTM 816 D	PU-Dispersion		PVA-Dispersion	
		Scherfestigkeit bei RT N/mm <sup>2</sup>	nach DIN 68602	Scherfestigkeit nach DIN 68602 B4	Kochwasserbeständigkeit nach DIN 68602
	N/mm <sup>2</sup>				
1	99°	14,5	4,6	4,6	> 8 h
2	92°	16,5	5,2	5,2	> 8 h
3	94°	14,2	5,6	5,6	> 8 h
4	87°	13,8	5,0	5,0	> 8 h
5	92°	14,8	4,3	4,3	> 8 h
6	87°	15,2	5,1	5,1	> 8 h
7	89°	14,0	5,6	5,6	> 8 h
8	93°	14,1	4,4	4,4	> 8 h
9	97°	14,2	5,2	5,2	> 8 h
10	91°	14,8	4,6	4,6	> 8 h
Vergleichsbeispiel	75°	-	1,1	1,1	3 h
ohne	62°	-	0	-	-

5

Patentansprüche

1. In Wasser dispergierbare Polyisocyanat-Zubereitung einer mittleren NCO-Funktionalität von 2,0 bis 3,5, dadurch gekennzeichnet, daß sie
  - a) ein aliphatisches Polyisocyanat oder ein Gemisch aliphatischer Polyisocyanate und
  - 15 b) eine die Dispergierbarkeit der Polyisocyanate gewährleistende Menge eines Emulgators enthält.
- 20 2. Polyisocyanat-Zubereitung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Emulgator b) ein Umsetzungsprodukt eines aliphatischen Polyisocyanats mit einem ein- oder mehrwertigen, nicht-ionischen Polyalkylenether-Alkohol mit mindestens einer, mindestens 10 Ethylenoxideinheiten aufweisenden Polyetherkette enthält.
3. Polyisocyanat-Zubereitung gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente a) aliphatische Polyisocyanate ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyisocyanaten auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan und/oder von 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-iso-

35

5 cyanatomethylcyclohexan, Uretidiondiisocyanaten auf Basis dieser einfachen Diisocyanate, Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanaten auf Basis dieser einfachen Diisocyanate, Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanaten auf Basis von 1,6-Diisocyanatcyclohexan, Bis-(6-isocyanatcyclohexyl)-oxadiazintrion und Gemischen dieser Polyisocyanate, enthält.

10

15 4. Verwendung der Polyisocyanat-Zubereitungen gemäß Anspruch 1 bis 3 als Zusatzmittel für wässrige Klebstoffe auf Basis von in Wasser dispergierten Polymeren.

20 5. Verwendung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyisocyanat-Zubereitung den wässrigen Klebstoffen in Substanz in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Menge des in Wasser dispergierten Polymeren zugemischt wird.

25 6. Verwendung gemäß Anspruch 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß der wässrige Klebstoff aus einer gegebenenfalls in der Klebstoff-Technologie übliche Hilfs- und Zusatzmittel enthaltenden wässrigen Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 10 bis 65 Gew.-%, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Naturlatex, wässrigen Dispersionen von Homo- oder Copolymerisaten olefinisch ungesättigter Monomerer und wässrigen Polyurethandispersionen besteht.

30

35



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 206 059  
A3

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 86107753.5

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>: C 08 G 18/72  
C 08 G 18/79, C 08 G 18/48  
C 09 J 3/16

⑭ Anmeldetag: 06.06.86

⑩ Priorität: 15.06.85 DE 3521618

⑪ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
30.12.86 Patentblatt 86/52

⑫ Veröffentlichungstag des später  
veröffentlichten Recherchenberichts: 06.12.89

⑬ Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE FR GB IT NL SE

⑯ Anmelder: BAYER AG

D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

⑰ Erfinder: Hombach, Rudolf, Dr.  
Johann-Janssen-Strasse 24  
D-5090 Leverkusen 1(DE)

⑰ Erfinder: Reiff, Helmut, Dr.  
Paul-Klee-Strasse 68/1  
D-5090 Leverkusen 1(DE)

⑰ Erfinder: Dollhausen, Manfred, Dr.  
Herzogenfeld 21  
D-5058 Odenthal(DE)

⑭ In Wasser dispergierbare Polyisocyanat-Zubereitung und ihre Verwendung als Zusatzmittel für wässrige Klebstoffe.

⑮ Die Erfindung betrifft eine in Wasser dispergierbare Polyisocyanat-Zubereitung einer (mittleren) NCO-Funktionalität von 2 bis 3,5, die neben einem aliphatischen Polyisocyanat oder einem Gemisch aliphatischer Polyisocyanate eine die Dispergierbarkeit der Zubereitung in Wasser gewährleistende Menge eines Umsetzungsprodukts eines aliphatischen Polyisocyanats oder eines Gemisches aliphatischer Polyisocyanate mit einem ein- oder mehrwertigen, nichtionischen Polyalkylenetheralkohol mit mindestens einer, mindestens 10 Ethylenoxideinheiten aufweisenden Polyetherkette als Emulgator aufweist; sowie die Verwendung dieser Polyisocyanat-Zubereitung als die klebetechnischen Eigenschaften verbessendes Zusatzmittel für wässrige Klebstoffe auf Basis von in Wasser dispergierten Polymeren.

EP 0 206 059 A3



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0206059

Nummer der Anmeldung

EP 86 10 7753

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	US-A-4 396 738 (C. E. POWELL et al.) * Zusammenfassung; Spalte 2, Zeilen 30-38; Spalte 4, Zeilen 16-24; Beispiel 4 *	1	C 08 G 18/72 C 08 G 18/79 C 08 G 18/48 C 09 J 3/16 C 08 G 18/70
Y	---	1-6	
X	EP-A-0 019 844 (BAYER AG) * Seite 1, Zeilen 1,2; Seite 3, Formel; Seite 10, Zeilen 1-23; Seite 12, Zeilen 17,18; Beispiele *	1-3	
D, Y	EP-A-0 061 628 (BAYER AG) * ganzes Dokument *	1-6	
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.4)			
C 08 G 18/00 C 09 J 3/00			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN	Abschlußdatum der Recherche 29-08-1989	Prüfer HOEPFNER W. W. G.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		<p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze      E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist      D : in der Anmeldung angeführtes Dokument      L : aus andern Gründen angeführtes Dokument      &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>	
<p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet      Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie      A : technologischer Hintergrund      O : nichtschriftliche Offenbarung      P : Zwischenliteratur</p>			

THIS PAGE BLANK (USPTO)